

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82109128.7

51 Int. Cl.³: **C 09 K 11/477**

22 Anmeldetag: 02.10.82

C 09 K 11/475, C 09 K 11/46

30 Priorität: 21.10.81 DE 3141747

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.83 Patentblatt 83/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Kemmler-Sack, Sibylle, Prof. Dr.
Moltkestrasse 10
D-7400 Tübingen(DE)

72 Erfinder: Kemmler-Sack, Sibylle, Prof. Dr.
Moltkestrasse 10
D-7400 Tübingen(DE)

74 Vertreter: Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.
Hubertusstrasse 2
D-3000 Hannover 1(DE)

54 **Anorganischer Leuchtstoff.**

57 Anorganischer Leuchtstoff, der bei Anregung durch energiereiche Strahlung, beispielsweise Elektronenstrahlung, mehrere Farben emittiert und aus einem Feststoffgitter mit z.B. kationischen Fehlstellen besteht (Wirtsgitter), in das je nach der Anzahl der gewünschten Farbemissionen Aktivatoren eingebaut sind und die durch Energie anregbar sind, welche auf jeweils unterschiedlichen Wegen den Aktivatoren zuführbar ist.

Beschreibung

.....

Die Erfindung betrifft einen anorganischen Leuchtstoff, bestehend aus einem Festkörper mit darin enthaltenem Aktivator, der bei Anregung mit einer energiereichen Strahlung sichtbares Licht aussendet.

Solche anorganischen Leuchtstoffe, die einen Aktivator enthalten und die durch Anregung mit einer energiereichen Strahlung, beispielsweise einer Korpuskular-Strahlung (Elektronen, α -Teilchen, Protonen, Mesonen), bzw. UV-Strahlung, Licht aussenden oder eine Lumineszenz hervorrufen, sind an sich bekannt und bilden die Grundlage für die praktische Anwendung solcher Leuchtstoffe in der Beleuchtungstechnik und bei der Wiedergabe von elektronischen Signalen. Es handelt sich dabei um Festkörper mit bestimmten Gittern, in die die Aktivatoren in Form von Fremdmetallkationen eingebaut sind und die durch die Anregung mit beispielsweise Kathodenstrahlen sichtbares Licht aussenden.

Der Einbau von Aktivatoren ist an sich bekannt, auch das Verfahren, wie dieser Einbau vorgenommen ist. Solche bekannten Leuchtstoffe bestehen beispielsweise aus Zinksulfid und der Aktivator aus Kupferkationen. Bei einer Anregung mit einer energiereichen Strahlung leuchten diese Leuchtstoffe intensiv grün. Man verwendet diese Leuchtstoffe für beispielsweise Lichtreklamen und dergleichen mehr.

Bei diesen Festkörpern handelt es sich ausschließlich um synthetisch hergestellte Festkörper, wobei die Lichtemission von den Fremdionen, den Aktivatoren, ausgeht. Die Farbe des Lichts ist sowohl vom verwendeten Aktivator als auch vom Wirtsgitter, also dem Gitter des Feststoffes, abhängig. Außer den obengenannten Aktivatoren kommen auch die Metallionen der Übergangselemente und in zunehmendem Maße die Ionen der dreiwertigen Seltenen Erden in Frage.

Der erste kommerzielle Leuchtstoff mit Seltenen Erden bestand aus mit dreiwertigem Europium dotiertem Yttriumorthovanadat ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$). Dieser Leuchtstoff wird in Fernsehbildröhren verwendet und trug dazu bei, daß das Farbfernsehen eine rasche Verbreitung erfuhr.

Heute finden die Leuchtstoffe hauptsächlich bei der Beschichtung von Kathodenstrahlröhren aller Art, z. B. Fernsehbildröhren, Sichtgeräten, Computer-Terminals, Oszillographen sowie von Leuchtstoffröhren Verwendung.

Nachteilig bei diesen gesamten bisher bekannten Leuchtstoffen war jedoch der Umstand, daß sich mit ihnen jeweils nur eine Farbe erzeugen ließ, also entweder grün oder rot, oder gelb. Sollen gleichzeitig mehrere Farben erzeugt werden oder sind mehrere Farben erforderlich, so sind entsprechende Kombinationen von Einfarbenleuchtstoffen herzustellen.

Dies kann dadurch geschehen, daß sie getrennt nebeneinander oder übereinander angeordnet werden. In Fern-

sehbildröhren beispielsweise findet die Nebeneinanderanordnung vorzugsweise statt, da die nach dem Prinzip der additiven Farbzusammensetzung arbeitende Farberzeugung im Fernsehbild durch die drei Grundfarben grün, rot und blau stattfindet. Die entsprechenden Einfarbenleuchtstoffe sind daher in getrennten Arbeitsgängen in einem strich- oder punktförmigen Raster aufzubringen. Das örtliche Übereinanderanordnen findet bei Leuchtstoffen auch statt, man spricht dann vom sogenannten Zwiebelschalentyp, wobei ein Einfarbenleuchtstoff von einer Schicht eines zweiten Leuchtstoffes überdeckt ist.

Es ist leicht einzusehen, daß diese Verfahren und Vorrichtungen zur Erzeugung mehrere Leuchtstofffarben, wie beispielsweise rot, grün und blau, auf diese Weise nicht nur arbeits- und apparativaufwendig sind, sondern auch jeweils besondere Zubereitungen von Aktivatorhaltigen Festkörpern erfordern, die wiederum in ganz speziellen Methoden auf oder zwischen die anderen Leuchtstoffe gebracht werden müssen unter Einhaltung bestimmter Raster.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Leuchtstoff zu schaffen, der dieses komplizierte Verfahren abgelöst, in einfacher Einschichtweise aufbringbar ist und dennoch bei entsprechender Anregung durch eine Strahlung, beispielsweise Kathodenstrahlung, in wenigstens zwei Farben leuchtet.

Erreicht wird das erfindungsgemäß dadurch, daß in einem an sich bekannten Festkörper zwei verschiedene Aktiva-

toren eingebaut sind, die mit unterschiedlicher Anregungsenergie aktivierbar sind.

In Verfolg des Erfindungsgedankens kann somit ein Leuchtstoff nicht nur in zwei Farben leuchten, sondern auch in drei oder gar vier Farben.

Für die Herstellung eines Zweifarbenleuchtstoffes verwendet man ein Wirtsgitter oder einen Festkörper, in den zwei verschiedene Aktivatoren eingebaut sind, die je nach Anregungsenergie ($\gamma_A(1)$) bzw. ($\gamma_A(2)$) hauptsächlich das Spektrum des einen oder des anderen Aktivators emittieren.

Für die Erzeugung grünen oder roten Lichts wird erfindungsgemäß eine Aktivatorenkombination aus Tb^{3+} und Eu^{3+} verwendet. Bei kontinuierlicher Veränderung der Anregungsenergie von $\gamma_A(1)$ bis $\gamma_A(2)$ überstreicht das emittierte Licht dieses Zweifarbenleuchtstoffes alle Farben von grün über gelb und orange bis rot. Durch diese Veränderung oder Variation der Anregungsenergie sind also außer den eigentlichen Emissionsfarben rot und grün noch zahlreiche Zwischentöne erhältlich.

Bei Einbau anderer Zweierkombinationen von Aktivatoren aus der Gruppe der Seltenen Erden bzw. Aktinoiden in das gleiche Wirtsgitter lassen sich weitere Zweifarbenleuchtstoffe erhalten, die in gleicher Weise in Abhängigkeit von der verwendeten Anregungsenergie die typischen Farben der einzelnen Aktivatoren emittieren. So wurde beispielsweise gefunden, daß Kombina-

tionen mit besonders wirksamer Emission die Kationen Dy^{3+}/Eu^{3+} (mit gelber bzw. roter Emission) und Er^{3+}/Eu^{3+} bzw. Tb^{3+}/Eu^{3+} (mit grüner bzw. roter Emission) sind.

In Verfolg des Erfindungsgedankens ist dabei zu beachten, daß bei der Herstellung von Zweifarbenleuchtstoffen die Qualität der Farbtrennung von der Art und der Natur des Wirtsgitters beeinflußt werden kann. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eine doppelt aktivierte Verbindung nur dann zwei Farben emittieren kann, wenn für die einzelnen Aktivatoren getrennte Wege zur Aufnahme und Übertragung der Anregungsenergie vorhanden sind.

Der Lumineszenzmechanismus eines Zweifarbenleuchtstoffes ist in der beigegefügtten Abbildung dargestellt.

Zur Aufnahme der Anregungsenergie muß das Gitter über zwei verschiedene angeregte Zustände (Energieniveaus einzelner Gitterbausteine oder Charge transfer-Terme) verfügen. Bei Anregung mit der Energie $\gamma_A(1)$ wird die Energie zunächst vom Gitter des Feststoffes in das entsprechende Energieniveau aufgenommen und anschließend in einen Term gleicher Energie des Aktivators (1) übertragen. Nach Zwischenschaltung mehrerer strahlungsloser Prozesse kehrt der Aktivator (1) unter Emission seines Lichts in den Grundzustand zurück.

Durch Einstrahlung der zweiten Anregerenergie $\gamma_A(2)$ werden die entsprechenden Prozesse bei dem Aktivator (2) aus-

gelöst. Es wurde gefunden, daß also Zweifarbenleuchtstoffe immer dann entstehen, wenn in einem Wirtsgitter eine Kombination aus zwei Aktivatoren eingebaut werden, die ihre Energie auf unterschiedlichen Wegen aufzunehmen vermögen. Außer den in der Abbildung gezeigten Wegen kann in einigen Fällen noch ein dritter Weg beschritten werden, nämlich die direkte Anregung in einem energiereichen Aktivatorterm. Nach einigen strahlungslosen Prozessen kehrt der Aktivator ebenfalls unter Emission in den Grundzustand zurück.

Eine besonders gute Farbtrennung, d. h. eine besonders reine Farbe des jeweiligen Lichts des Aktivators (1) oder (2) erhält man jedoch nur dann, wenn die entsprechenden Anregungs- und Energieübertragungsprozesse voneinander unabhängig ablaufen. Dies ist stets bei genügend großer Energiedifferenz zwischen $\lambda_A(1)$ und $\lambda_A(2)$ der Fall. Da die Lage von $\lambda_A(1)$ in bezug auf $\lambda_A(2)$ von Wirtsgitter zu Wirtsgitter verschieden sein kann, kommt der Wahl des Wirtsgitters eine entscheidende Bedeutung zu. Bereits durch Variation eines Wirtsgitter-Bestandteils lassen sich die angeregten Gitterterme in ihrer Lage zueinander verschieben. Je nach der erzielten relativen Lage von $\lambda_A(1)$ zu $\lambda_A(2)$ wird die Farbtrennung besser oder schlechter.

Es soll z. B. auf die Emissionsspektren der folgenden Reihe verwiesen werden, aus der die Veränderungen der Lumineszenzemission beim Ersatz des zweiwertigen Bariums durch das zweiwertige Strontium für die Reihe

$\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{La}_{1,85}\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,05}\text{MgW}_2\text{O}_{12}$ hervorgeht.

- 7 -

In dieser Serie verschiebt sich mit steigendem Strontiumgehalt der für die Anregung des Europiums benötigte Gitterterm nach höheren Energien, während das entsprechende für die Tb-Emission verwendete Gitterniveau etwa lagekonstant bleibt. Dadurch verringert sich die Differenz zwischen den beiden Anregungsenergien ($\nu_A(1)$ und $\nu_A(2)$ von 3800 cm^{-1} ($y=0$) über 2500 cm^{-1} ($y=1$) auf 2100 cm^{-1} ($y=2$)). Dies hat zur Folge, daß der Aktivator Tb^{3+} mit y zunehmend nicht mehr allein, sondern nur noch gemeinsam mit dem zweiten Aktivator, Eu^{3+} , anregbar wird. In der reinen Sr-Verbindung ($y=2$) ist bei Verwendung der für die Tb-Emission optimalen Anregungsenergie die stärkste Tb^{3+} -Bande ($\sim 540 \text{ nm}$) nur noch etwa gleich intensiv wie die stärkste Linie ($\sim 615 \text{ nm}$) des gleichzeitig mit angeregten Eu^{3+} , so daß eine Mischung beider Eigenfarben, nämlich gelbes Licht, emittiert wird.

Will man von einem Zweifarben- zu einem Dreifarben-leuchtstoff übergehen, ist eine Erweiterung des Energieübertragungsschemas gemäß Abbildung erforderlich, da zur getrennten Anregung der drei verschiedenen Aktivatoren 1, 2, 3 drei unterschiedliche Wege erforderlich sind. Der dritte Anregungsweg kann beispielsweise dadurch geschaffen werden, daß das Wirtsgitter einen dritten angeregten Term zur Verfügung stellt und die Anregungsenergie $\nu_A(3)$ aufnimmt und sie auf einen geeigneten dritten Aktivator (3) überträgt. Der Aktivator (3) kann

- 8 -

dann nach einigen strahlungslosen Prozessen unter Emission (3) in den Grundzustand zurückkehren. Besonderes Interesse kommt Dreifarbenleuchtstoffen für die drei Grundfarben rot, grün und blau zu, da sie auf allen nach dem Prinzip der additiven Farbzusammensetzung arbeitenden Gebieten einsetzbar wären und den Herstellungsprozeß z. B. von Fernsehbildröhren wesentlich erleichtern könnten.

Für die nach entsprechenden Mechanismen funktionierenden Vier- und Mehrfarbenleuchtstoffe müssen in erneuter Erweiterung des Energietransferschemas gemäß Abbildung die benötigten zusätzlichen Wege (4) bis (n) zur Anregung der Aktivatoren (4) bis (n) geschaffen werden.

Da für eine gute Farbtrennung genügend große Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Anregungsenergien $\nu_A(1)$, $\nu_A(2)$, $\nu_A(3)$... $\nu_A(n)$ benötigt werden, sind Wirtsgitter erforderlich, die die Aufnahme der entsprechenden Zahl an getrennten Wegen für die Aktivatoren (1), (2), (3) ... (n) ermöglichen. Als Wirtsgitter oder Feststoff für mehrfarbenemittierende Leuchtstoffe kommen beispielsweise hexagonale Sauerstoffperowskite mit oktaedrischen Kationenfehlstellen in Frage, die die Zusammensetzung $A_4(B,M)_3\Box O_{12}$ besitzen. Weitere Wirtsgitter sind beispielsweise Sauerstoffperowskite aus der Reihe $MR_{1-x}\Box_x O_3$ bzw. Scheelite oder Granate.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Anorganischer Leuchtstoff, bestehend aus einem Festkörper mit darin enthaltenem Aktivator, der bei Anregung mit einer energiereichen Strahlung sichtbares Licht aussendet, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus einer chemischen Verbindung bestehenden Festkörper (Wirtsgitter) wenigstens zwei verschiedene Aktivatoren eingebaut sind, die mit unterschiedlicher Anregungsenergie aktivierbar sind und Licht verschiedener Wellenlängen emittieren.

2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in das Wirtsgitter eine Aktivatorkombination aus Tb^{3+} -Ionen und Eu^{3+} -Ionen eingebaut ist.

3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Zweierkombinationen von Aktivatoren aus der Gruppe der Seltenen Erden bzw. Aktinoiden in das gleiche Wirtsgitter eingebaut sind.

4. Leuchtstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombinationen aus der Reihe Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , U^{6+} stammen, die bei Aktivierung gelbe, rote, blaue bzw. grüne und rote Lichtemission ergeben.

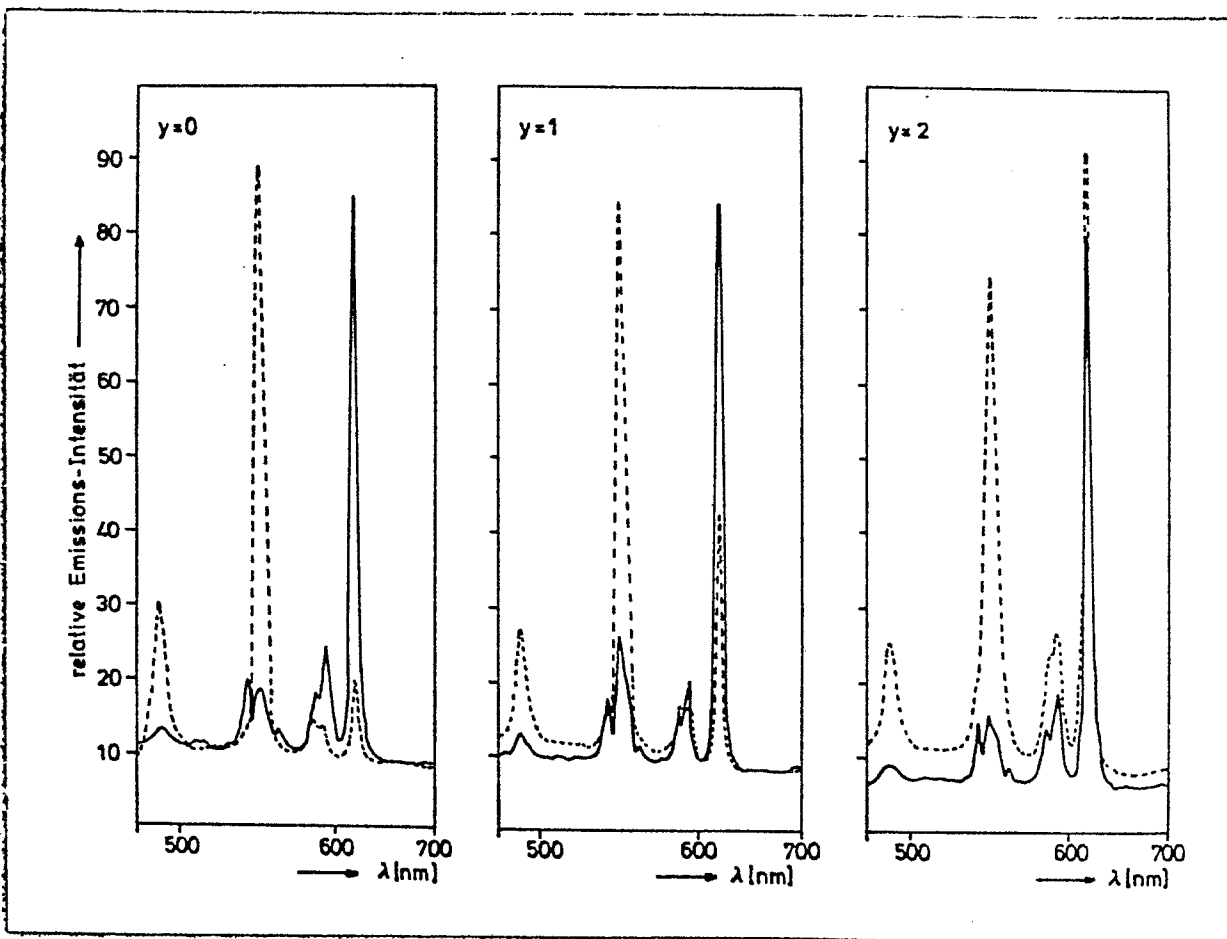
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

daß die beiden in dem Wirtsgitter enthaltenen Aktivatoren auf getrennten Wegen ihre Anregungsenergie übertragen erhalten, wobei das Gitter über zwei verschieden angeregte Zustände verfügen muß und beide Energieübertragungsprozesse voneinander unabhängig ablaufen.

6. Leuchtstoff nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die einzubauenden Aktivatoren ein Wirtsgitter ausgewählt ist, daß eine große Energiedifferenz zwischen $\checkmark_A(1)$ und $\checkmark_A(2)$ bzw. $\checkmark_A(2)$ und $\checkmark_A(3)$, $\checkmark_A(3)$ und $\checkmark_A(4)$ etc. besitzt.

7. Leuchtstoff nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirtsgitter Kristalltypen dienen von der allgemeinen Formel MRX_3 , vor allem die Sauerstoffsalze MRO_3 und insbesondere Sauerstoff-Perowskite mit oktaedrischen Kationenfehlstellen in der Zusammensetzung $MR_{1-x}\square_xO_3$.

AIA





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0077485

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 9128

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	--- DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, Band U, Nr. 40, Teil L, 6. November 1973, Ref. 59956u, Derwent Publications Ltd., London, G.B. & JP - A - 73 31479 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD.) 7. Oktober 1969 * Zusammenfassung *	1,3,4, 7	C 09 K 11/477 C 09 K 11/475 C 09 K 11/46
A	--- GB-A-1 208 565 (JOHNSON, MATTHEY & CO., LTD.) * Ansprüche 1,2; Seite 1, Zeilen 27-61 *	1-4,7	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 8, 25. August 1980, Seite 93, Spalte 1, Nr. 85917x, Columbus, Ohio, USA G. BRAUER et al.: "Oxide perovskites with tetravalent dysprosium and compounds of the Ba ₃ RE ₄ O ₉ -type (RE = rare earth element) & Z. ANORG. ALLG. CHEM. 1980, 462, 35-41 * Zusammenfassung *	1-4,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 09 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1982	Prüfer PIELKA I.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 10, 4. September 1978, Seite 521, Nr. 83192a, Columbus, Ohio, USA S. KEMMLER-SACK: "On the polymorphy of perovskites A ₂ (B ₁ /2RE ₁ /2)MO ₆ " & INIS ATOMINDEX 1978, 9(11), Zus. Nr. 375480 * Zusammenfassung * -----	7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1982	Prüfer PIELKA I.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			